

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平7-136471

(43)公開日 平成7年(1995)5月30日

(51)Int.Cl. <sup>6</sup>	識別記号	序内整理番号	F I	技術表示箇所
B 0 1 D 63/02		6953-4D		
63/00	5 1 0	8014-4D		

審査請求 未請求 請求項の数7 O L (全 6 頁)

(21)出願番号 特願平5-285058

(22)出願日 平成5年(1993)11月15日

(71)出願人 000003159

東レ株式会社

東京都中央区日本橋室町2丁目2番1号

(72)発明者 西村 哲夫

滋賀県大津市園山1丁目1番1号東レ株式会社滋賀事業場内

(72)発明者 山村 弘之

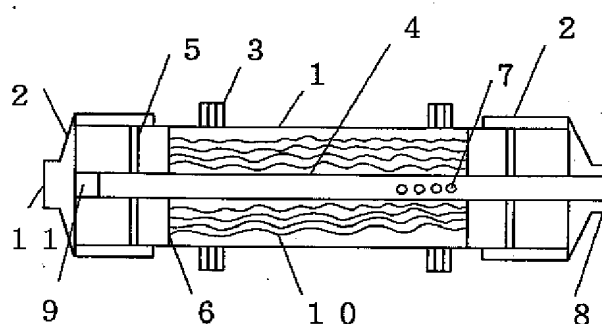
滋賀県大津市園山1丁目1番1号東レ株式会社滋賀事業場内

(54)【発明の名称】 中空糸膜モジュール

(57)【要約】

【構成】中空糸膜束が外筒の中に収納され、接着剤で中空糸膜束の少なくとも一端を気密に接着してなる中空糸膜モジュールであって、モジュール内の中空糸膜が固定されている端部表面は、(A) 固定されている中空糸膜が密に分布している表面、(B) 固定されている中空糸膜が実質上分布していない表面、を有し、かつ、表面(A)は表面(B)により、複数に分けられていることを特徴とする中空糸膜モジュール。

【効果】エアスクラビングによる目詰まり除去効果が大幅に改善された中空糸膜モジュールが提供される。



**【特許請求の範囲】**

【請求項1】 中空糸膜束が外筒の中に収納され、接着剤で中空糸膜束の少なくとも一端を気密に接着してなる中空糸膜モジュールであって、モジュール内の中空糸膜が固定されている端部表面は、(A) 固定されている中空糸膜が密に分布している表面、(B) 固定されている中空糸膜が実質上分布していない表面、を有し、かつ、表面(A)は表面(B)により、複数に分けられていることを特徴とする中空糸膜モジュール。

【請求項2】 請求項1の表面(B)の幅が、3mm以上であることを特徴とする請求項1記載の中空糸膜モジュール。

【請求項3】 接着剤固化部内部に、中空糸膜束を保持するための整束板を用いることにより、請求項1記載の表面(A)および表面(B)を形成することを特徴とする請求項1記載の中空糸膜モジュール。

【請求項4】 請求項3記載の整束板が接着剤固化部内部に埋没していることを特徴とする請求項3記載の中空糸膜モジュール。

【請求項5】 整束板上に中空糸膜を貫通保持するための空間のほかに、接着剤および空気の流通を促進するための貫通孔を設けたことを特徴とする請求項3に記載の中空糸膜モジュール。

【請求項6】 中空糸膜束が複数の束に分割され、かつ分割された中空糸膜束がパイプのまわりに配列されていることを特徴とする請求項1に記載の中空糸膜モジュール。

【請求項7】 中空糸膜モジュールを構成する中空糸膜が、アクリロニトリルを少なくとも1成分とする重合体からなることを特徴とする請求項1に記載の中空糸膜モジュール。

**【発明の詳細な説明】****【0001】**

【産業上の利用分野】本発明は、液体のろ過操作を行なうための中空糸膜モジュールに関する。

**【0002】**

【従来の技術】一般の工業用水には、多くのSS成分、微粒子、ゴミ、細菌類、藻類、などが含まれており、このまま使用されると、用水配管の詰まり、細菌の増殖、ライン中のスケール堆積などのトラブルを生じる原因となりやすい。従来、これらの水中混入成分を除去するために、砂ろ過、凝集ろ過、凝集沈殿ろ過、カートリッジろ過などの各種方法が用途に応じて使用されてきた。これらの一般ろ過法に変わる新規な手法として、最近では多孔質の中空糸膜によるろ過が実用化され始めつつある。中空糸膜による水処理、ろ過は、近年急速に普及し、その適用分野も年々広くなりつつある。

【0003】中空糸膜のろ過において、中空糸膜は何千〜何万本を束に束ねた後に端部を接着剤で固定した形状の商品形態に加工される。そして、これらの商品形態に

加工されたものは、中空糸膜モジュールと呼ばれている。液体のろ過が可能な中空糸膜モジュールとしては従来から多くの形態のものが提案されている。特に初期のものとしては、適度な前処理手段と組み合わせて使用されるろ過モジュール、逆浸透ろ過を目的としたもの、透析用途を目的としたものなどがあり、これらの用途を主目的として、多くのモジュール形態が提案されており、その主なものを挙げると、特公昭48-28380号公報、特開昭49-69550号公報、特開昭53-100176号公報、などに記載されているものがある。これらは、全て、液体のろ過を実施するにあたり、使い捨て、あるいは、汚れが一定量以上付着した段階において、清澄水または薬液水による洗浄やフラッシング処理を実施するのが普通であった。これに対して、最近では、中空糸膜モジュール形状に工夫をこらし、エアにより中空糸膜の性能回復を実施する方法が試みられている。特開昭61-263605号公報は、中空糸膜をU字型に組み込み、容器に収納して使用するものであり、定期的に容器の下部に設けられたエア導入口からエアを導入させてエアスクラビングにより中空糸膜を振動させ、膜面の堆積物の除去を試みるものである。また、特開昭60-206415号公報は、中空糸膜を中心パイプの回りに配列させた両端固定型モジュールであり、前記同様に容器に組み込み、エアスクラビングにより中空糸膜膜面の堆積物を除去するものである。これらの技術は、既に実用化の検討が開始されている。

**【0004】**

【発明が解決しようとする課題】中空糸膜モジュールの製造方法において、中空糸膜を中心パイプの回りに配列させる試みは一般によく用いられるが、現状のモジュールにおいては、下記の課題が残されている。すなわち、中空糸膜を何千〜何万本もを中心パイプの回りに均等に配列するのは難しく、中空糸膜を中心パイプのまわりに配列、仮止めした状態で両端を接着剤により封止した場合、接着剤の硬化時間中に中空糸膜束が重力により下方に落下し、中空糸膜を均等に配列された中空糸膜モジュールを得ることが難しい。このため、これを防ぐ目的で膜全体をプラスチック製のネット状のものにより覆ったり、複数個の膜束に分割しそれぞれをネット状のもので覆い膜を均等に配列したものが一般的である。また、膜束の長さ方向に一定間隔に整束板や支持体を設置し、膜束を保持し乱れを押さえたモジュールも開発されている（特開平 1-307408，実開平 2-28723）。

【0005】これらの方法は、しかしながら、モジュールの運転において、定期的あるいは不定期的にエアスクラビングにより膜を揺らし、膜面に付着したゴミ、汚れなどを揺り落とす方法が採用される場合は、ネットや整束板により膜の揺れが規制され、付着物の除去性が悪くなる。このため、エアスクラビングによる付着物除去性が良く、膜束を中心パイプの回りに均等に配列でき

る手段が求められていた

【0006】。

【課題を解決するための手段】本発明の目的は、中空糸膜束が外筒の中に収納され、接着剤で中空糸膜束の少なくとも一端を気密に接着してなる中空糸膜モジュールであって、モジュール内の中空糸膜が固定されている端部表面は、(A) 固定されている中空糸膜が密に分布している表面、(B) 固定されている中空糸膜が実質上分布していない表面、を有し、かつ、表面(A)は表面(B)により、複数に分けられていることを特徴とする中空糸膜モジュールにより基本的に達成される。

【0007】

【作用】係る構成を有することにより、つまり、中空糸膜が膜束に分割されていることにより、エアースクラビングによる付着物除去性が良く、膜束を中心パイプの回りに均等に配列できる。しかも、モジュール内空間にネット、整束板または支持体を設置する必要がないので、中空糸膜を傷付ける恐れもないものである。

【0008】即ち、モジュール内の中空糸膜が固定されている端部表面に、固定されている中空糸膜が実質上分布していない表面(B)を有することにより、モジュール内に、中空糸膜が実質上分布していない空間が形成される。それにより、中空糸膜の乱れが抑制され、かつ、エアースクラビングが均一に作用して、付着物除去性が向上するものである。係る空間は、処理対象流体や、中空糸膜が自由に運動または存在できるものであるもので、エアースクラビングが均一に行われる。また、該空間に存在する物質は、処理対象流体や中空糸膜等のように、中空糸膜よりも硬度の低いものであるものでエアースクラビングなどの際に、膜を傷付けることはない。係る空間を形成するには、前記の表面(B)が両端に存在することが好ましい。さらに好ましくは、両端部の表面(B)の形状が同じであり、特に好ましくは、両者の対応する部分が鏡像関係のように互いに正確に向かい合っている場合である。前記対応する部分が捩じれた関係にあると、該空間も、捩じれた形状となり、本願発明の効果が十分に発揮できなくなる。しかし、係る不都合が生じない程度ならば、両端部の表面(B)が、例えば面積比率で10%程度形状が異なっていたり、30度以内の範囲で捩じれて向かい合わせていても問題はない。

【0009】また、表面(B)は、モジュール内に多少突出または、窪んでいても良いが、余り突出していると、エアースクラビング等で、中空糸膜が振動するのが妨げられたり、あるいは中空糸膜と当たって膜を傷付けたりする恐れがある。従って、表面(B)においては、処理対象流体や中空糸膜等以外の、整束板や支持体や構造体などが存在する空間は、表面(A)から測った高さで、9mm以内とすることが好ましく、より好ましくは7mm以下である。一方、表面(B)が余り窪んでいると、処理流体の異常滞留を招き、汚染などの原因となる恐れがある。し

たがって、表面(B)が窪んでいる場合、表面(A)から測った深さで、9mm以内とすることが好ましく、より好ましくは7mm以下である。もっとも好ましくは、表面(B)は、モジュール内に突出または、窪んでいず、表面(A)と同じ高さを有していることである。

【0010】中空糸膜の分割数は、2~10程度が好ましく、3~6がさらに好ましい。各分割の膜本数はモジュールの大きさによって異なるが、外径100mmのモジュールにおいては一束1000本から10000本程度が好ましい。また、膜束内の中空糸膜の間隔は特に限定されるものではないが、2mm以下が好ましく、より好ましくは1mm以下である。

【0011】また、分割は、完全に分けられていることが好ましいが、中央部で繋がった花弁状のように、不完全な分割形態でも良い。ただし、その場合、分割し切れずに繋がっている部分の長さ(分割されている境界部分の境界線を分割し切れずに繋がっている部分に滑らかに延長して仮想的に引いた線の長さ)は、他の分割されている境界部分の境界線の長さの100%以下が好ましく、より好ましくは50%以下である。なお、境界線の設定方法は、表面(A)の最も外側の中空糸膜に沿って、滑らかな線を引くことによるものとする。

【0012】また、表面(B)の幅は、3mm以上であることが好ましく、より好ましくは4mm以上である。この場合の幅は、最小値または平均値で評価した値で良い。平均値としては、例えば、1つの点を通して、表面(B)の境界で切られる線分中の最小長さを、表面(B)上のすべての点について、平均することにより得られるものが挙げられるし、または、軸線を定義してその垂線と表面(B)の境界で切られる線分の長さの平均より求められるものもあげられる。

【0013】本願は、前述のように表面(B)により分割されるものである。つまり、中心パイプ部分以外の、接着端部に貫通した切欠部を設けることにより、分割するものではない。よって、接着端部の断面(モジュールの長軸あるいは中空糸膜の走行方向に対して垂直に切断した断面)の外形が単純な円またはそれに近い形状とすることができるので、接着端部の形成やモジュールの作成が容易である。

【0014】もちろん、係る形状以外の態様を排除するものではないが、前記の形成や作成の利点を考慮すると、仮に中心パイプ部分以外の接着端部の貫通した切欠部を有するとしても、その深さまたは幅は、好ましくは、直径の5分の1以下、より好ましくは、10分の1以下である。また、このような、貫通した切欠以外に、貫通していない、その他のパイプやセンサなどの穴なども特に排除するものではない。

【0015】本願発明にある表面(A)および表面(B)を形成する手段は、特に限定されるものではないが、接着剤固化部内部に、中空糸膜束を保持するための整束板を

用いることにより、表面(A) および表面(B) を形成する方法があげられる。一旦、表面(A) および表面(B) を形成された状態で、中空糸膜がモジュール端部に固定されれば、もはや、係る整束板は特に必要とするものではないので、固定端部より、剥離または分解することにより、除去することもできる。しかし、係る除去作業は、困難を伴うことが多いので、そのまま、整束板が接着剤固化部内部に一部または全て埋没していても良い。以下に、図面を踏まえて、特に、整束板が接着剤固化部内部に埋没した状態を用いて、本願発明をより詳細に説明する本発明に関わる実施例を図1、図3および図4に示す。

【0016】ろ過される供給水は多孔質中空糸ろ過膜モジュール（以下中空糸膜モジュールと呼ぶ）のノズル3より供給され、中空糸膜の表面にあいている無数の微細孔でろ過されて、SS成分や微粒子や、ごみ、細菌などが除かれた清澄水だけが中空糸膜内部に透過し、ろ過水出口11からろ過水として取り出される。中空糸膜モジュールのろ過においては原水圧力が大きいほどろ過水量は大きくなるが、ろ過時間の経過と共に前記SS成分、微粒子などが膜面に付着して多かれ少なかれ中空糸膜の目詰まりが生じ、同一圧力あたりのろ過水量が徐々に低下していくのが普通である。よって、中空糸膜、モジュールを長期に使用続けていくためには、中空糸膜の目詰まりが進行してろ過水量が低下した適当な時点において、エアースクラビングをはじめとする洗浄操作を行ない、目詰まり前に近いレベルにまで中空糸膜のろ過水量を回復させることが必要となってくる。

【0017】エアースクラビングを容器に充填された膜全体にわたり均一に行ない、洗浄効果を上げるには、膜の充填率を適当範囲に設定し、また、膜も容器に均一に分散した状態でなければならなくなる。

【0018】図2は一般的なモジュール構造であり容器1に充填された中空糸膜10は、中空糸膜の充填率が高い場合は、中空糸膜相互の摩擦のためモジュール製作時にも膜束が移動して膜束が乱れることはなかった。しかし、エアースクラビング等により膜を洗浄し、繰り返し使用し高寿命が必要なモジュール、特に全ろ過運転や高回収率運転を行なうモジュールにおいては高充填率であれば洗浄性も悪くなり、エアースクラビングを均一に実施することや、原水入口付近のおいての汚れ、ごみによる詰まりを招くことがわかった。これらを防ぐには中空糸膜の充填率を低くせざるを得なくなるが、モジュール製作上は、低充填率であれば、膜が乱れやすく出来上がったモジュールは膜が不均一に分散した状態になり、洗浄性が悪いのみならず見た目も悪くなる。特に中心パイプの回りに糸束を均一に充填させる必要がある場合は特に製作が困難であった。

【0019】本発明者らは、この低充填率の中空糸膜モジュールにおいても容器内に膜が均一に分散した状態で

成形できる方法について鋭意検討を行なった結果、本発明を発見したものである。

【0020】本発明による整束板を使用して、その中に膜束を貫通させた状態において成形したモジュールは、膜乱れもなく、整束板の形状に合った形で膜束が容器内に均一に分散した状態において成形が可能となり、エアースクラビング等の洗浄操作が均一に行なうことが可能となる。また、整束板は接着剤中に埋没させることで、膜が直接整束板に接触することがなく中空糸膜も傷付かない。

【0021】このように、整束板を付設することで膜充填率の低いモジュールでも容器内に均一に分散したモジュールを製作できることを見出した。図1は本発明の整束板を用いたモジュールの説明図である。中心パイプ4の回りに中空糸膜10を4分割にして分散させ、中心パイプに接着した整束板5に中空糸膜を貫通させた状態で接着剤を封入し、成形したものである。接着剤硬化後、片側接着部のみ中空糸膜が開口する位置までカットしたもので、もう片方は、封止したままでその外側にモジュールキャップ2を付ける。整束板5は接着剤に埋没されており、中心パイプ4に開いた細孔からエアースクラビング用のエアー出口孔7があり、反対側には、エアーが抜けないように中心パイプ穴に盲栓9がはめられており、ろ過水側にエアー、原水が混入しない構造になっている。

【0022】整束板は、膜の分割数によっていろんなタイプのものがあり、一例を図3、図4に示した。整束板は、中空糸膜束を貫通保持するため、中空糸膜が傷付かないように、バリがないように加工されていることが重要であり、中空糸膜接触部をなめらかにした射出成型品が使用される。

【0023】整束板の形状は、特に限定しないが円板状であることが好ましい。円板状整束板の外径は整束板を組み込む外筒の該当部分の内径と同寸法または小さいことが必要であるが、接着剤の流動性を向上させるために外筒内面と整束板外周との間に空間を設けることが特に好ましい。

【0024】さらに、整束板の仕切り部分にエアー抜き用の貫通孔を設け、成形時の接着剤中のエアーが抜け易い構造にすることが最も好ましい。貫通孔の大きさは、エアーが抜ける程度の穴であればよく直径1～5mmΦがよく、さらに好ましくは2～3mmΦがよい。貫通孔の数はできるだけ多いほどよいが、膜の本数によって仕切り部分の厚みが制限されるため、通常一つの仕切りに2～3個の穴を開けると効果がある。整束板には中心パイプの貫通のための中心パイプ用穴を開けておくことと中心パイプのセッティングが非常に容易であるが、本発明は必ずしも中心パイプを有することを前提とするものではなく、図4のように糸束を通す穴14とエアー抜き用の貫通孔13だけを、あるいは糸束を通す穴14だけを有

するものでも良い。

【0025】整束板の材質は、特に指定はないが、接着剤性を考慮して容器、中心パイプと同じ材質が加工上好ましく、一般的にはポリ塩化ビニル、ポリカーボネート、ABS樹脂、ポリスルホン、ポリフェニレンスルフィド、ポリエーテルエーテルケトンなどが好ましく用いられる。

【0026】また、本発明に使用する中空糸膜を接着するために使用する接着剤としては、ウレタン系接着剤、エポキシ系接着剤、シリコン系接着剤等幅広く使用することができる。

【0027】本発明に使用する中空糸膜モジュールを構成する中空糸膜素材としては、多孔質に中空糸膜であれば特に限定しないが、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリスルホン、ポリエーテルスルホン、ポリビニルアルコール、セルロースアセテート、ポリアクリロニトリル、その他の材質を選択できる。この中で、特に好ましい中空糸膜素材としては、アクリロニトリルを少なくとも一成分とする重合体からなる中空糸膜が適当である。アクリロニトリルを少なくとも50モル%以上、好ましくは60モル%以上と該アクリロニトリルに対して共重合性を有するビニル化合物一種または二種以上を50%以下、好ましくは0~40モル%からなるアクリロニトリル系重合体である。また、これら、アクリロニトリル系重合体二種以上、さらに他の重合体との混合物でもよい。上記ビニル化合物としては、アクリロニトリルに対して共重合性を有する公知の化合物であればよく、特に限定されないが、このましい共重合体としては、アクリル酸、イタコン酸、アクリル酸メチル、メタクリル酸メチル、酢酸ビニル、アリルスルホン酸ソーダ、p-スチレンスルホン酸ソーダ等を例示することができる。

【0028】

#### 【実施例】

##### 実施例1

外径850 $\mu$ m、内径350 $\mu$ mのポリアクリロニトリルの中空糸膜10000本を2500本、4束に分割した中空糸膜束を、パイプの一部に2mm $\Phi$ 穴が24個開いた長さ1110mmの中心パイプの両端からそれぞれ約100mmの位置に取り付けた整束板に1束づつとおした。これを外径114mm $\Phi$ 、内径100mm $\Phi$ の透明外筒の中に充填し両端をシールした後、遠心成形機にセットし回転中に接着剤を、外筒のノズル口から接着剤が二分するように250g投入し、30分後、さらに接着剤を500g投入した。接着剤硬化後、外筒の片方をチップソー式切断機により20mmカットした。さらに、外筒両側にキャップを接着しモジュールを製作した。製作したモジュールを構成する4束の中空糸膜束は

全く均一に配置されており、各糸束には単糸乱れは観察されなかった。これを用い、濁度5の湖水を15リットル/分の濾過水が得られるようにモジュール評価装置をセットしたところ、供給圧力は0.50kg/cm<sup>2</sup>であった。24間直接通水したところ、膜面が茶色く汚れたのでエアースクラビングをエア量30リットル/分で、5分間おこなったところ、膜面の汚れは外観上通水前と変わらないまでに回復した。再びスタートした時の供給圧力は0.50kg/cm<sup>2</sup>であった。

##### 【0029】比較例1

中心パイプと整束板を使用しないほかは、実施例1と同じ方法によりモジュールを製作したところ、膜束が片方に片寄っているのがわかった。このモジュールを用いて濁度5の湖水を15リットル/分の濾過水が得られるようにモジュール評価装置をセットしたところ、供給圧力は0.50kg/cm<sup>2</sup>であった。24時間通水したところ、膜面が茶色く汚れたのでエアースクラビングをエア量30リットル/分、5分間行なったところ、エアーが膜のないところを殆ど通り、膜面の汚れは殆ど落ちなかった。再びスタートした時の供給圧力は0.60kg/cm<sup>2</sup>であった。

##### 【0030】

【発明の効果】本発明により、微粒子や懸濁物質を含んだ液体を連続ろ過し、しかも定期的にエアースクラビングを行なうことで中空糸膜の目詰まりを除去することが可能な中空糸膜モジュールが提供される。

##### 【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の整束板を使用したモジュールの構成概略図

【図2】従来のモジュールの概略構成図

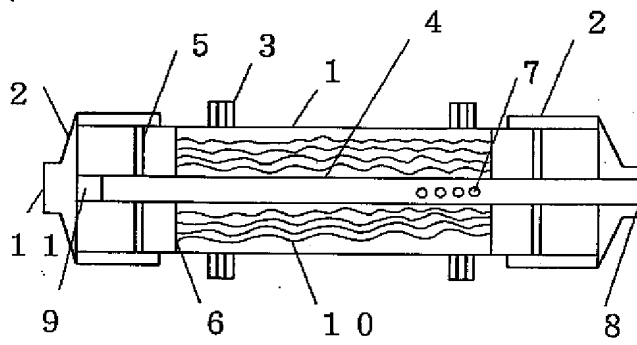
【図3】中心パイプの穴を有する整束板の一例

【図4】中心パイプの穴を有しない整束板の一例

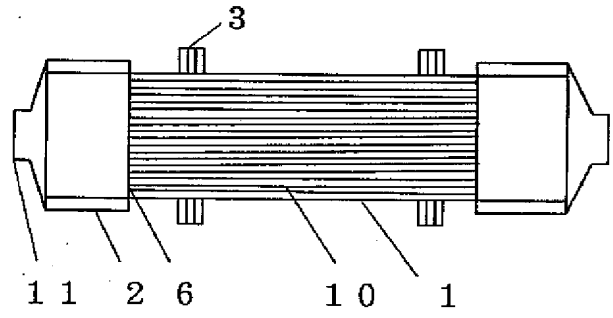
##### 【符号の説明】

- 1：外筒（容器）
- 2：モジュールキャップ
- 3：ノズル
- 4：中心パイプ
- 5：整束板
- 6：封止剤（接着剤）
- 7：エアー出口孔
- 8：エアー供給口
- 9：盲栓
- 10：中空糸膜
- 11：ろ過水出口
- 12：エアー抜き穴
- 13：中心パイプ接続穴
- 14：中空糸膜貫通穴

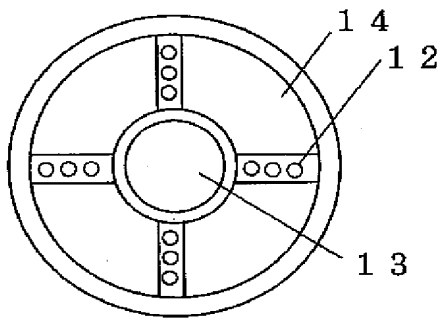
【図1】



【図2】



【図3】



【図4】

